

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17775

研究課題名(和文)高温ガスセルを用いた振動励起した分子の光電子分光法の開発

研究課題名(英文) Development of photoelectron spectroscopy for vibrationally excited molecules with using hot gas cell

研究代表者

岩山 洋士 (Iwayama, Hiroshi)

分子科学研究所・極端紫外光研究施設・助教

研究者番号：50584570

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では試料気体を1000Kまで加熱できる高温ガスノズルを開発し、高分解能半球型電子分光器に組み合わせることで、振動励起した分子に対する光電子分光法を開発した。新しい実験手法の評価として、CO<sub>2</sub>分子を対象にし、室温および900Kで光電子スペクトルを計測した。その結果、室温の振動基底状態では、光イオン化に伴って対称振動励起に由来するバンド構造が観測されたが、900Kまで加熱し変角振動励起したCO<sub>2</sub>分子では、光イオン化によって変角振動励起に由来するバンド構造が観測された。このことは、変角振動励起によってCO<sub>2</sub>分子の構造が直線分子から非直線分子に構造変化したことを反映していると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We developed a hot gas nozzle which can heat sample gas up to 1000K and achieved a photoelectron spectroscopy for vibrationally excited molecules. For evaluation of our new equipment, we measured photoelectron spectra for CO<sub>2</sub> molecules at room temperature and 900K. For room temperature, we obtained similar photoelectron spectrum of CO<sub>2</sub> molecules to the previous reported one, where band structure of symmetric stretching vibration was observed. On the other hand, a photoelectron spectrum of CO<sub>2</sub> molecule at 900K shows a band structure of deformation vibrations. Our results shows hot CO<sub>2</sub> molecules are deformed and corresponding Franck-Condon region changes.

研究分野：原子・分子・クラスター

キーワード：光電子分光 原子 分子 光電子 振動励起

### 1. 研究開始当初の背景

気相分子の光電子分光実験では、一般に室温で実験が行われるため、ほぼ振動基底状態に分布した分子がその観測対象となる。一方、多くの化学反応過程、例えば、燃焼反応や合成反応、或いは高層大気においては、1000 以上の高温状態の気体が存在し、振動励起した分子が重要な役割を果たしている。また二原子分子の振動励起状態では、励起準位が上がるほど Franck-Condon (FC) 領域が基底状態よりも広がる。このため、振動励起された分子の電子遷移は、振動基底状態とは異なった振る舞いを示すことが期待される。

高温の気体の電子状態を調べることは、大気科学にも大きく貢献できる。高度 100km 付近は、熱圏とよばれ、およそ 2000 に達する。そのため、振動励起状態にある窒素分子や酸素分子が多く存在する。本研究は、まさしく熱圏の分子を対象とした光電子分光に相当する。振動励起された窒素分子や酸素分子の電子状態に関する知見から、その熱エネルギー収支・化学反応に及ぼす影響について議論できる可能性がある。

### 2. 研究の目的

本研究課題では試料気体を高温に加熱し、振動励起した基底電子状態  $|g; v\rangle (v>0)$  からの光電子スペクトルを計測する手法を開発する。振動励起された分子は分子構造が振動基底状態とは異なるため、その電子遷移は、振動基底状態とは異なった振る舞いを示すことが期待される。そこで本研究課題では、振動励起した分子の光電子分光測定を実現し、振動基底状態からの光電子分光法では観測されない電子状態を明らかにする。なお、振動構造を出来るだけ詳細に観測するため、光のエネルギー分解能、数 meV 以下の高分解能での測定を実現したい。このため、放射光およびヘリウムランプを用いる。

### 3. 研究の方法

我々は、これまで半球型の高分解能光電子分光装置 (MB Scientific 社製 A-1) を用いて、価電子および内殻電子の電子分光を行ってきた。この電子分光器では、ガスセル内に試料気体を導入し、照射の結果放出される電子の運動エネルギーを計測する。5meV 以下の分解能での測定が可能であり、振動準位を十分に分離して計測することができる。本研究課題では、現有の高分解能光電子分光装置のガスセル部分を改良し、試料気体を高温まで加熱できる高温ガスノズルに置き換えることで、振動励起した分子の光電子分光を実現する。

### 4. 研究成果

図 1 に本研究課題にて新たに開発した加熱

可能なガスノズルを示す。ヒーター線として 1200 まで使用可能なカンタル線 5 を用いた。絶縁にアルミナ管を用い、ノズル開口径は 0.9 である。またノズル内は試料気体の熱接触を良くするために、直径 1mm のアルミナ球を詰めている。またラディエーションシールドとして、SUS の薄板を巻いた。カンタル線 5 に 10V, 2A, 20W 加えたとき、およそ 30 分で 630 (900K) に到達し、5 時間位上安定した。しかしながら、加熱電流を流しているときは、イオン化領域に微小な磁場が発生し、光電子の軌道が歪められてしまうことで光電子スペクトルは計測できなかったため、光電子スペクトルを計測する間は、事前にガスノズルを十分加熱した後、加熱ヒーターを切った状態で行った。

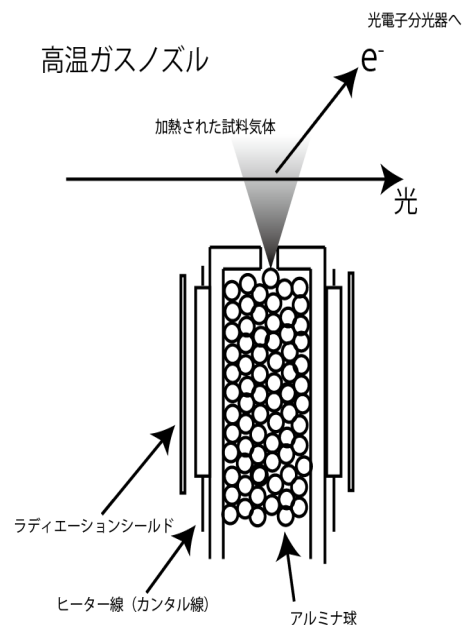


図 1 高温ガスノズル概要図. ヒーター線はアルミナ管で絶縁し、ラディエーションシールドによって輻射熱による温度低下を防ぐ。

試料気体としては、二酸化炭素分子を用いた。二酸化炭素分子は、対称伸縮 ( $v_1$ )、非対称伸縮 ( $v_2$ )、変角振動 ( $v_3$ ) の 3 つの振動モードが存在し、基底電子状態では、それぞれの振動エネルギーは 290, 170, 80meV である。また対応する振動励起温度は、3400, 1900, 900K である。本研究課題では、主に 1000K 以下を扱うため、対称振動および非対称伸縮は励起せず、主に変角振動のみが励起されるため、変角振動  $v_3$  のみを扱う。図 2 にボルツマン分布  $\exp(-v_3/k_B T)$  から導かれる振動分布の温度依存性を示す。振動エネルギー温度  $T=900K$  の時、振動準位  $v=1$  が 20%以上励起されることが分かる。

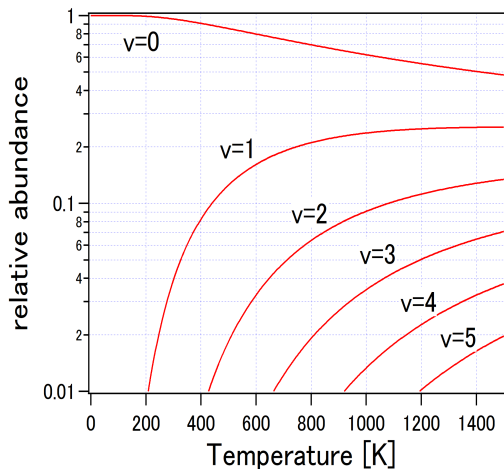


図2．二酸化炭素分子における変角振動励起分布の温度依存性。

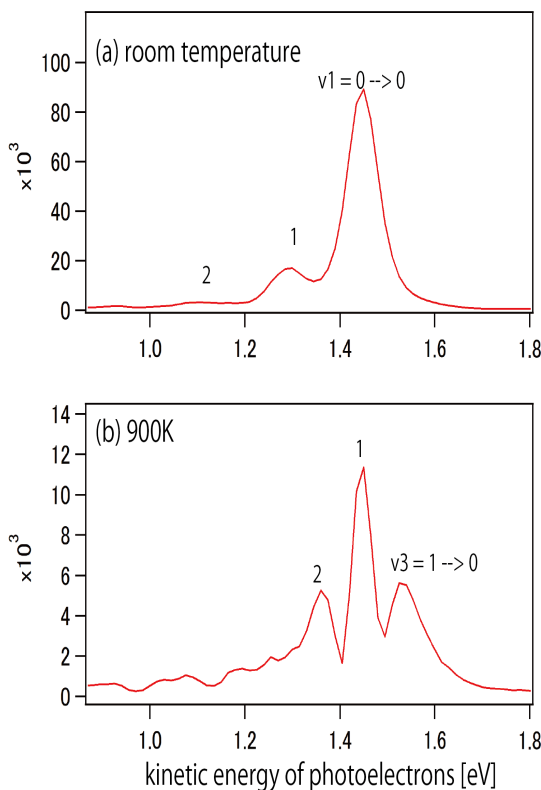


図3．二酸化炭素分子の  $\text{CO}_2^+(\text{X } 2 \text{ g})$  の光電子スペクトル。(a)室温(b)900K.He 光源を利用し光エネルギー21.2eVを使用.900Kの光電子スペクトルは、振動基底状態  $v_3=0$  からの寄与を差し引いている。

図3に光源としてヘリウム光源を用い、室温および900Kまで加熱した二酸化炭素分子の光電子スペクトルを示す。上記のように900Kまで加熱した二酸化炭素ガス中には、20%以上の変角振動励起した二酸化炭素分子が含まれると見積られる。図3(a)に示した室温の二酸化炭素の光電子スペクトルは文献とよく一致し、振動間

隔は160meVであった。室温では  $\text{CO}_2$  分子はほぼすべて振動基底状態にあり、基底状態から  $\text{CO}_2^+(\text{X } 2 \text{ g})$  への遷移においては対称振動モードに相当する振動バンドであった。また振動構造が分解できるほど、十分にエネルギー分解能を有していることがわかる。一方、900Kの加熱した二酸化炭素分子では常温と異なる光電子スペクトルが得られた。主に変角振動励起した分子の寄与を明白にするために、基底状態の分子からの寄与を差し引いたスペクトルを図3(b)に示す。明らかに室温での光電子スペクトルと異なり、振動間隔は80meVであった。これは主に変角振動  $v_3$  による振動バンドに対応する。このことは、900Kまで加熱したことにより変角振動励起され分子構造が変化したことを反映していると考えられる。基底状態では主に対称振動が励起されていたのに対して、変角振動が主な励起構造になっている。今後は、量子化学計算を用いて曲がった  $\text{CO}_2$  分子構造における二酸化炭素分子のポテンシャル曲線を求め、振動準位間のフランク・コンドン因子を求めることで光電子スペクトルにおける振動バンドの解析を進める。

#### 5．主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2件)

H. Iwayama, C. Leonard, F. Le Quere, S. Carniato, R. Guillemin, M. Simon, M.N. Piancastelli, E. Shigemasa, Different Time Scales in the Dissociation Dynamics of Core-Excited  $\text{CF}_4$  by Two Internal Clocks, 査読有、Physical Review Letters119巻,2017 203203 1-5

DOI: 0.1103/PhysRevLett.119.203203

T. Kaneyasu, Y. Hikosaka, M. Fujimoto, H. Iwayama, M. Hosaka, E. Shigemasa, M. Katoh, Observation of an optical vortex beam from a helical undulator in the XUV, region, 査読有, JOURNAL OF SYNCHROTRON RADIATION, 24巻, 2017, 934-938

DOI: 10.1107/S1600577517009626.

〔学会発表〕(計 3件)

岩山洋士, James Harries, 久間晋、Xe  
4d 内殻空孔状態を用いた原子内殻  
EUV レーザー、日本物理学会 第73  
回年次大会, 2018年3月22~25日、  
東京

岩山洋士, 藤瀬光香, James Harries,  
鈴木紀裕, 東善郎, 久間晋, 繁政英治、  
EUV-FEL 照射による 1s3p 励起ヘリウ  
ム原子集団からの超蛍光の波長・時間  
分解発光計測、日本物理学会 秋季大  
会、2017年9月21~25日、岩手

岩山洋士, State-specific dissociation  
dynamics of core-excited small  
molecules, 3rd Computational  
Chemistry (CC) Symposium-The  
main symposium of ICCMS, 2017年4  
月21~25日、ギリシャ

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

岩山 洋士 (IWAYAMA Hiroshi)

分子科学研究所・極端紫外光研究施設・

助教

研究者番号：50584570

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

なし

### (4)研究協力者

なし